

การกราฟ์เมกิลเมทากริเดตและสีไตรินบนย่างธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทำงานแรงกระแทก
ของพอดิโวโนดคอลอไรด์

นาย กิติกร งามรุติ



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปีโครงการและวิทยาศาสตร์พอดิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-245-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE ONTO
NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR
POLY(VINYL CHLORIDE)**

Mr. Kitikorn Charmondusit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 947-637-245-9

Thesis Title GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE
ONTO NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR
POLY(VINYL CHLORIDE)

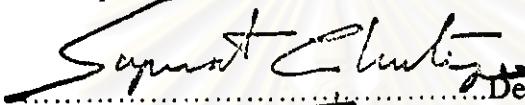
By Mr. Kitikorn Charmondusit

Department Petrochemistry and Polymer Science

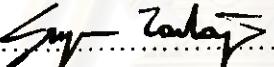
Thesis Advisor Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.

Thesis Co-advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

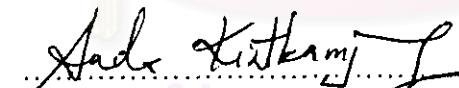
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for Master's Degree

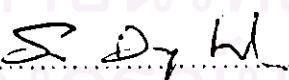

.....
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

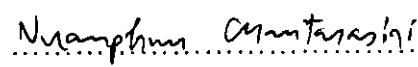
Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)


.....Member
(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)


.....Member
(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับปกด้วยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวเพื่อแผ่นเดียว

กิติกร งามรดุสิต : การกราฟ์เมทิกเมทากวิเตตและสไครินบันยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทวน
แรงกระแทกของโพลีไวนิลคลอไรด์ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ศ. ดร. กัทรพร ประสาสน์สารกิจ, อ. ที่-
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : รศ. ดร. สุชา เกียรติก้าจรวงศ์, 108 หน้า. ISBN 974-637-245-9

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการกราฟ์เมทิกเมทากวิเตตและสไครินบันยางธรรมชาติในภาวะอิมัตชัน โดยศึกษาปัจจัย
ต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการกราฟ์โดยโพลิเมอร์ไอลเซชัน อันได้แก่ ความเข้มข้นของโนโนเมอร์เมทิกเมทากวิเตต และ
โนโนเมอร์สไคริน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัตชัน ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ซึ่งได้ศึกษาหา
ประสิทธิภาพการกราฟ์และสัดส่วนการกราฟ์ของกราฟ์บันยางธรรมชาติ เบอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักไม่ถูกตัด
ของ S/MMA และความต้านทานต่อการกัดกร่อนโดยอัลกอลของยางธรรมชาติให้ได้โดยเทคนิค GPC โดยสร้างทางเคมี
ของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ตรวจสอบด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซโนانซ์สเปกตรอกำลังแม่เหล็กปี และการวิเคราะห์ห้าม
CHO จากการศึกษาพบว่าภาวะเหมาะสมในการเตรียมกราฟ์บันยางธรรมชาติ คือ ภาวะที่ใช้โนโนเมอร์ 100 ส่วนโดย
น้ำหนักต่อ 100 ส่วนโดยน้ำหนักของยางธรรมชาติ ความเข้มข้นของสารก่ออิมัตชัน 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก ความเข้มข้น
ของตัวริเริ่ม 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

งานวิจัยนี้มีการศึกษาการนำกราฟ์บันยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทวนแรงกระแทกใน PVC โดยการเตรียม
พลาสติกผสมของกราฟ์บันยางธรรมชาติกับ PVC ศึกษาผลของอัตราส่วนของกราฟ์บันยางธรรมชาติและ PVC ต่อสมบัติเชิง
กลด่างๆ ได้แก่ ความทนแรงดึง ความทนแรงกระแทก และความแข็ง จากการศึกษาพบว่า ค่าความทนแรงดึง และความ
แข็งลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณกราฟ์บันยางธรรมชาติ แต่ค่าการซึมออกจนขาด และความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม
ปริมาณ กราฟ์บันยางธรรมชาติ ปริมาณกราฟ์บันยางธรรมชาติที่เหมาะสม คือ 10 และ 15 ส่วนต่อ PVC 100 ส่วน

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์พัฒนาชุมชน
ปีการศึกษา ๒๕๖๐

ลายมือชื่อผู้ติด *shee Quach*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Dr. Kattrin*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *Prof. Dr. Suthiwit*

พิมพ์ด้นฉบับทัศน์อวิทยานิพนธ์ภาษาไทยในกรอบสีเขียวเพียงแผ่นเดียว

C827641: MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD:

METHYL METHACRYLATE / STYRENE / POLY(VINYL CHLORIDE) /

GRAFT COPOLYMERIZATION / IMPACT MODIFIER

KITIKORN CHARMONDUSIT : GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE ONTO NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE) THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 108 pp. ISBN 947-637-245-9.

The graft copolymerization of methyl methacrylate and styrene onto natural rubber in the emulsion process was studied. The graft copolymerization was carried out by varying concentration of methyl methacrylate and styrene monomers, emulsifier concentration, initiator concentration, and reaction temperature. The grafting efficiency, graft ratio and degree of monomers conversion were reported. The molecular weights of free S/MMA and the frequency of graft chain on backbone rubber were determined by the gel permeation chromatography (GPC) technique. The copolymer composition was determined by Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and Elemental analyzer. The optimum conditions of graft copolymerization were 100 parts by weight of monomer per 100 parts by weight of natural rubber latex, the emulsifier concentration of 1.5 parts by weight, the initiator concentration of 1.5 parts by weight, and temperature of 70°C for 8 hours.

The grafted natural rubber product could be used as an impact modifier for PVC was studied. The grafted natural rubber product (5, 10, 15, and 20 phr) and PVC blend were prepared. The effect of grafted natural rubber product and PVC ratio on tensile properties, Izod impact strength, and hardness were investigated. The tensile strength and hardness decreased with increasing the grafted natural rubber product, but the elongation at break and impact strength increased with increasing the grafted natural rubber. The appropriate grafted natural rubber product used were 10 and 15 phr.

ภาควิชา.....

ลายมือชื่อนิสิต..... *R. Cherdnit*

สาขาวิชา ปัตตานีเทคโนโลยีเคมี

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Sachin Parkash*

ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *S. Waris*

ACKNOWLEDGEMENTS



The author would like to express his sincere thank to advisor, Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D. and co-advisor, Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D., for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Professor Somsak Damronglerd, Ph.D., Naunphun Chantarasiri, Ph.D., for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

The author also thanks for the research financial supports from Chulalongkorn University and many thanks are going to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, the Department of Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok, and UNDO/IAEA Regional Industrial Project Office for Atomic Energy for Peace for their hospitality in providing equipment and chemicals. Many thanks are going to Thai Plastic and Chemical Public Company Limited and Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) Public Company Limited who provided the materials.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports throughout this work. Finally, he owes very deep and thanks to his family for their love, support and encouragement.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER 1 : INTRODUCTION.....	1
Objective.....	2
Scope of the investigation.....	2
CHAPTER 2 : THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Natural Rubber.....	4
2.1.1 Natural Rubber in Thailand.....	5
2.1.2 The Chemical Formula of Natural Rubber.....	6
2.1.3 Composition of Natural Rubber Latex.....	8
2.1.4 Processing of Natural Rubber Latex.....	9
2.1.5 Modification of Natural Rubber.....	9
2.2 Graft Copolymers.....	11
2.3 Graft Copolymers from Natural Rubber.....	12
2.4 Core-Shell Emulsion Copolymerization.....	13
2.5 Impact Modifiers for PVC.....	14
2.5.1 Impact Modification Theory.....	14
2.5.2 Internal Modification of PVC.....	15
2.5.3 Elastomers as PVC Toughners.....	16

CONTENTS (continued)

	PAGE
2.5.4 Modern Impact Modifiers.....	17
2.5.5 Effect of PVC Impact Modifier Morphology and Interaction.	19
2.6 Literature Reviews.....	22
CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Chemical.....	27
3.2 Glassware.....	28
3.3 Equipment.....	28
3.4 Procedure.....	29
3.4.1 Purification of monomer.....	29
3.4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber.....	29
3.5 Characterization.....	33
3.5.1 Determination of grafting efficiency and graft ratio.....	33
3.5.2 Determination of the morphology of grafted natural rubber.	33
3.5.3 Determination of average molecular weight of free S/MMA	33
3.5.4 Determination of graft copolymer composition.....	34
3.5.5 Determination of thermal properties of the grafted natural rubber.....	35
3.6 Blending of Grafted Natural Rubber and PVC.....	35
3.7 Mechanical Testing.....	36
CHAPTER 4 : RESULT AND DISCUSSION.....	39
4.1 Properties of Natural Rubber Latex.....	39
4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber.....	40
4.2.1 Effect of Monomer Content.....	41
4.2.2 Effect of Emulsifier Concentration.....	44
4.2.3 Effect of Initiator Concentration.....	48

CONTENTS (continued)

	PAGE
4.2.1 Effect of Reaction Temperature.....	51
4.2.4.1 Effect of Reaction Temperature on the %grafted NR degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	52
4.2.4.2 Effect of Reaction Temperature on the free S/MMA chain length and graft frequency.....	55
4.2.4.3 Effect of Reaction Temperature on the copolymer composition of grafted natural rubber.....	58
4.3 Thermal Properties of Grafted Natural Rubber.....	63
4.4 Blending of Grafted NR Product and PVC.....	64
4.4.1 Properties of PVC and Grafted NR Product.....	64
4.4.2 Mechanical Properties of the PVC Blended with Grafted NR Product.....	66
4.4.3 Scanning Electron Microscopy.....	72
CHAPTER 5 : CONCLUSION.....	74
5.1 The Preparation of Grafted Natural Rubber.....	74
5.2 The Production of PVC/Grafted NR Product Blends..... Suggestion.....	75
REFERENCES.....	77
APPENDIX A.....	80
APPENDIX B.....	82
APPENDIX C.....	88
APPENDIX D.....	95
APPENDIX E.....	90
APPENDIX F.....	100
APPENDIX G.....	106
VITA.....	108

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 World production of natural rubber in 1996.....	5
2.2 Thailand exports of rubber by types in 1996.....	6
3.1 The range of parameters investigated in the graft copolymerization....	30
4.1 Type properties of natural rubber latex.....	40
4.2 Effect of styrene and methyl methacrylate content on the closed shell of grafted natural rubber latex.....	42
4.3 Effect of emulsifier concentration on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	45
4.4 Effect of initiator concentration on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	49
4.5 Effect of reaction temperature on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	52
4.6 Effect of reaction temperature on the molecular weight of free S/MMA and graft frequency.....	56
4.7 The assignment for the FT-IR spectrum of the grafted natural rubber	58
4.8 Effect of reaction temperature on the copolymer composition of grafted natural rubber.....	61
4.9 Typical data of PVC SG660.....	64
4.10 Effect of grafted NR product content on the mechanical properties of the PVC/grafted NR product blends.....	68
4.11 Effect of MBS content on the mechanical properties of the PVC/MBS blends.....	68
5.1 Effect of various factors on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	75
A Extraction time of the free polymer.....	80

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
B1 Effect of emulsifier concentration, initiator concentration, and reaction temperature on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	84
B2 Effect of reaction temperature on graft frequency.....	86
B3 The average %grafted NR, degree of monomer conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	87
D1 The ratio of styrene and methyl methacrylate in grafted natural rubber calculate from the signal area of NMR spectra.....	95
E1 Analysis of CHO in grafted natural rubber extracted from the grafted natural rubber.....	99
F1.1 Tensile strength of PVC blended with grafted NR product and MBS...	93
F1.2 Elongation at break of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	103
F1.3 Modulus of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	104
FII Impact strength of PVC blended with grafted NR product and MBS..	105
FIII Hardness of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	106

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Unit cell structure of natural rubber molecule.....	8
2.2 Impact vs Processing conditions acrylic modified PVC.....	21
2.3 Impact vs Processing conditions EVA-modified PVC.....	21
2.4 Impact vs Processing conditions CPE-modified PVC.....	22
3.1 Apparatus for emulsion graft copolymerization of monomer styrene and methyl methacrylate onto natural rubber latex.....	31
3.2 Schematic of Izod type test specimen.....	36
3.3 Schematic of tensile test specimen.....	37
4.1 Transmission electron micrograph of completed closed shell of grafted natural rubber latex.....	43
4.2 Transmission electron micrograph of grafted natural rubber latex....	43
4.3a Effect of emulsifier concentration on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	46
4.3b Effect of emulsifier concentration on the degree of monomers conversion and grafting efficiency.....	46
4.3c Effect of emulsifier concentration on the graft ratio.....	47
4.4a Effect of initiator concentration on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	49
4.4b Effect of initiator concentration on the degree of monomers conversion and grafting efficiency.....	50
4.4c Effect of initiator concentration on the graft ratio.....	50
4.5a Effect of reaction temperature on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	53

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.5b Effect of reaction temperature on the degree of monomers conversion and grafting efficiency.....	53
4.5c Effect of reaction temperature on the graft ratio.....	54
4.6 Effect of reaction temperature on the molecular weight of free S/MMA.....	56
4.7 Effect of reaction temperature on the graft frequency.....	57
4.8 The FT-IR spectrum of grafted natural rubber.....	59
4.9 Effect of reaction temperature on the composition of grafted natural rubber.....	62
4.10 DSC thermogram of grafted natural rubber.....	63
4.11a The tensile strength of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends.....	69
4.11b The elongation at break of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends.....	69
4.11c The modulus of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends.....	70
4.12 The hardness of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends.....	70
4.13 The impact strength of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends.....	71
4.14 SEM photomicrograph of fracture surface of the PVC/MBS blend...	73
4.15 SEM photomicrograph of fracture surface of the PVC/grafted NR product blend.....	73
A Extraction time of free polymer.....	81
C.1 The calibration curve, standard of polystyrene from GPC chromatogram.....	89

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
C.2 GPC chromatogram of natural rubber.....	89
C.3 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 40 °C for 8 hours.....	90
C.4 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 50 °C for 8 hours.....	91
C.5 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 60 °C for 8 hours.....	92
C.6 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 70 °C for 8 hours.....	93
D.1 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 40 °C for 8 hours.....	95
D.2 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 50 °C for 8 hours.....	96
D.3 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 60 °C for 8 hours.....	96
D.4 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 70 °C for 8 hours.....	97
G The testing of oven heat stability of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends at 177°C for 120 min.....	107

ABBREVIATIONS

b.p.	:	Boiling point
CHO	:	Carbon hydrogen oxygen
DSC	:	Differential scanning calorimetry
FT-IR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
NMR	:	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
GPC	:	Gel permeation chromatography
LPE	:	Light petroleum ether
\bar{M}_n	:	Number-average molecular weight
\bar{M}_w	:	Weight-average molecular weight
\bar{M}_z	:	z-average molecular weight
\bar{M}_w/\bar{M}_n	:	Polydispersity of polymer
MMA	:	Methyl methacrylate
PS	:	Poly(styrene)
PMMA	:	Poly(methyl methacrylate)
PVC	:	Poly(vinyl chloride)
S	:	Styrene
SEM	:	Scanning electron microscope
THF	:	Tetrahydrofuran
T_g	:	Glass transition temperature
U.V.	:	Ultraviolet